

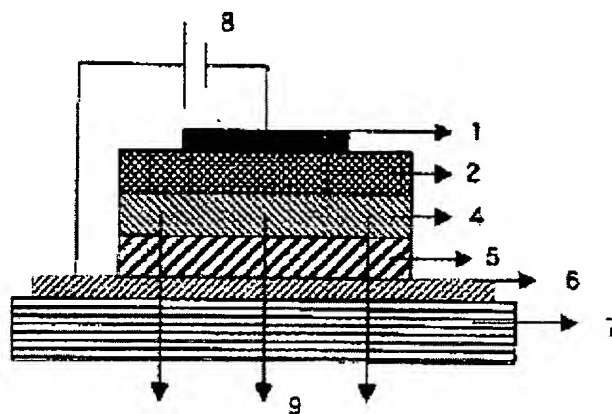
**ORGANIC EL ELEMENT**

**Patent number:** JP2003017268  
**Publication date:** 2003-01-17  
**Inventor:** ENOMOTO KAZUHIRO; NISHIMURA KAZUHITO  
**Applicant:** SHARP KK  
**Classification:**  
- international: **C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/22; C09K11/06; H05B33/14**  
- european:  
**Application number:** JP20010199509 20010629  
**Priority number(s):** JP20010199509 20010629

Report a data error here

**Abstract of JP2003017268**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an organic EL element that is capable of emitting light at a low voltage and has a high sensitivity and stability. **SOLUTION:** In an organic EL element in which a positive electrode, a luminous layer, and a negative electrode are formed in this order on a substrate, an electron barrier layer made of a specific alkaline metal-containing pyridine derivative is comprised between the luminous layer and the negative electrode.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-17268

(P 2 0 0 3 - 1 7 2 6 8 A)

(43) 公開日 平成15年1月17日 (2003.1.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ド (参考)
H05B 33/22		H05B 33/22	B 3K007 D
C09K 11/06	660 690	C09K 11/06	660 690
H05B 33/14		H05B 33/14	B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全10頁)			

(21) 出願番号 特願2001-199509 (P 2001-199509)

(22) 出願日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 榎本 和弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 西村 和仁

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB06 AB11 CA01

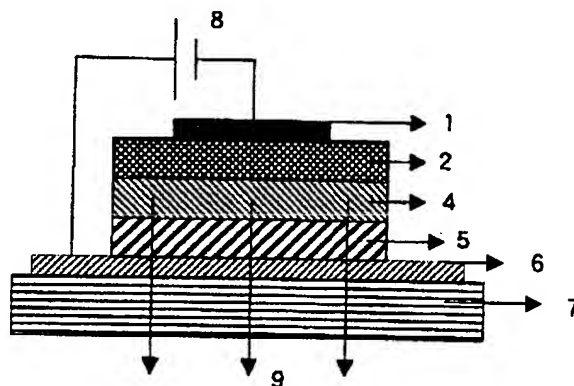
CB01 DA01 DB03 EB00

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 低電圧で発光可能な、高感度、安定度の高い有機EL素子を得ることを課題とする。

【解決手段】 基板上に、陽極、発光層、陰極をこの順で構成してなる有機EL素子において、発光層と陰極との間に、特定のアルカリ金属含有ピリジン誘導体からなる電子障壁層を構成されてなることを特徴とする有機EL素子により、上記の課題を解決する。

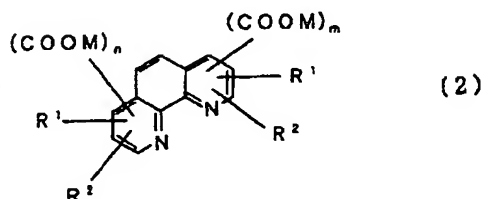
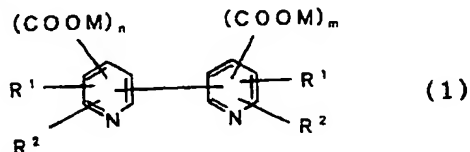


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、陽極、発光層、陰極をこの順で構成してなる有機EL素子において、  
発光層と陰極との間に、構造式(1)及び/又は(2)

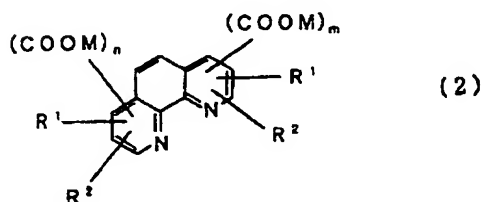
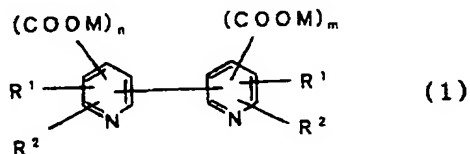
【化1】



〔式(1)及び(2)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素、低級アルキル基又はハロゲンであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに結合して環を構成してもよく、Mはアルカリ金属であり、n+mは1又は2である〕で示されるアルカリ金属含有ピリジン誘導体からなる電子障壁層を構成されてなることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 基板上に、陽極、発光層、陰極をこの順で構成してなる有機EL素子において、  
発光層が、構造式(1)及び/又は(2)

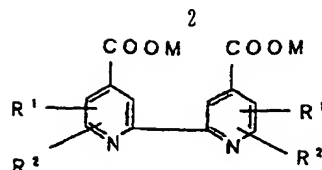
【化2】



〔式(1)及び(2)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素、低級アルキル基又はハロゲンであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに結合して環を構成してもよく、Mはアルカリ金属であり、n+mは1又は2である〕で示されるアルカリ金属含有ピリジン誘導体をドーピングしてなるものであることを特徴とする有機EL素子。

【請求項3】 構造式(1)で示されるアルカリ金属含有ピリジン誘導体が、構造式

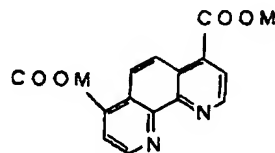
【化3】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素、低級アルキル基又はハロゲンであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに結合して環を構成してもよく、Mはアルカリ金属である)で示されるものである請求項1又は2に記載の有機EL素子。

10 【請求項4】 構造式(2)で示されるアルカリ金属含有ピリジン誘導体が、構造式

【化4】



(式中、Mはアルカリ金属である)で示されるものである請求項1～3のいずれかに記載の有機EL素子。

20 【請求項5】 アルカリ金属がリチウムである請求項1～4のいずれかに記載の有機EL素子。

【請求項6】 発光層が、アルミニウム金属を中核とした配位化合物からなる請求項1～5のいずれかに記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光効率の良好な有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子に関する。さらに詳しくは、アルカリ金属含有ピリジン誘導体を発光層のドーピング剤若しくは陰極と発光層との間の電子障壁層として用いることにより、低電圧において発光可能な、高感度、安定度の高い有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】有機化合物の高い蛍光効率に注目し、有機化合物を用いたEL素子(有機EL素子)の研究が近年盛んに行われてきている。有機EL素子は有機発光層を2つの電極で挟んだ構造を有するものであり、陽極から注入された正孔(ホール)と陰極から注入された電子が発光層中で再結合して光を発するものである。

【0003】このような有機EL素子は基本的には2つのタイプがあるとされている。1つはC. W. Tangらによって発表された蛍光色素を電荷輸送層中に添加したものの[J. Appl. Phys. 65, 3610 (1989)]、もう一つは蛍光色素を単独に用いたものである[Jan. J. Appl. Phys. 27, L269 (1988)]。後者の素子では、蛍光色素が、電荷の一つであるホールのみを輸送するホール輸送層及び/又は電子のみを輸送する電子輸送層と積層している場合に発光効率が向上することが示されている。これまで有

機 E L 素子に使用されているホール輸送材料としてはトリフェニルアミン誘導体を中心に多種多様の材料が知られているにもかかわらず、電子輸送材料については僅かな材料しか知られていなかった。

【0004】しかしながら、電子輸送材料として発光性を有するオキシネイト誘導体が 1987 年に報告されて以来、電子輸送層を構成する有機 E L 素子を、ディスプレイ等に応用する研究が盛んに行われてきている。そして、さらに高効率の発光を得るための材料開発が盛んに行われてきている。また同時に、陰極からの電子の輸送効率を高めるための研究も行われてきている。

【0005】例えば、Science, 269, 1086(1995)では、ポリマー電界発光層中にアルカリ金属塩（リチウム塩）をドーブして駆動電圧を下げるということが報告されている。具体的には、電圧を印加することにより発光層に分散したリチウム塩を解離させ、電極近傍のポリマー分子を同時にドーブする。そして、陰極近傍のポリマーは電子供与性ドーパントであるリチウムによって還元されたラジカルイオン状態になるため、陰極からの電子障壁は大幅に低くなるとされている。

【0006】このような発想に基づいて、同様の発明が、特許文献（特開平 10-270171 号公報、特開平 10-270172 号公報、特開平 10-270173 号公報、特開 2000-182774 号公報）に提案されている。しかしながら、これら特許文献で提案されている電子供与性ドーパントは、いずれも不規則な分散状態で存在しており、個々のドーパント分子の整合性までは考慮されていない。このためドーパント効果が半減するおそれがある。

【0007】例えば、特開 2000-182774 号公報では、有機層に、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも 1 種を含有する有機金属錯体化合物を構成材料として用いることが記載されている。しかしながら、このような 2 座配位子を有する錯体化合物では、金属イオンのイオン化傾向が著しく弱くなるため、満足できる電子輸送性の向上が得られない。

【0008】特に、有機 E L 素子の中心構成物である発光層中の電界発光材料としては、アルミニウム金属を中核とした、いわゆるキレート錯体【例えばトリス（8-キノリノラート）アルミニウム Alq<sub>3</sub>】等がほとんどの素子に用いられている。したがって、これらの有機 E L 素子は、ある程度以上の電圧をかけないと発光せず、不安定なものであった。

【0009】本発明の目的は、上記のような問題に鑑みてなされたものである。すなわち、種々の色度で高輝度に発光する有機 E L 素子等の光学的素子を製造するために、より低電圧で種々の色度での高い蛍光性、高い電子輸送性を有する有機 E L 素子を提供することにある。さらには、発光に伴う電流通過による劣化の起こり難い、

より安定な有機 E L 素子を提供することにある。

【0010】上記課題を解決するために、本発明者らは、種々研究を重ねた結果、特定のアルカリ金属含有ピリジン誘導体を発光材料中にドーブすることにより、又は陰極と発光層との間に電子障壁層として用いることにより、低電圧においても発光可能な、高感度、安定度の高い有機 E L 素子が得られることを見出した。さらに、発光層中に、中核金属に対しての配位作用と電子障壁を下げるいわゆる仕事関数の小さな金属（4.2 eV 程度以下）を安定に存在させることについて研究した結果、本発明を完成するに至った。

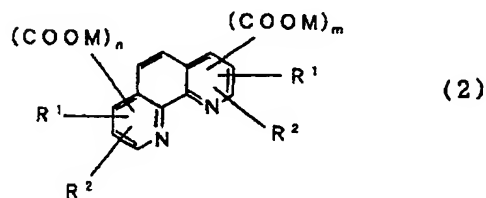
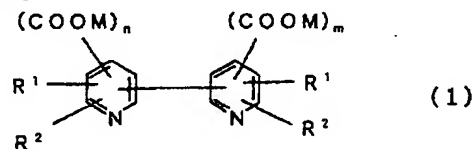
【0011】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、基板上に、陽極、発光層、陰極をこの順で構成してなる有機 E L 素子において、発光層と陰極との間に、構造式（1）及び／又は（2）

【0012】

【化 5】

20



【式（1）及び（2）中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素、低級アルキル基又はハロゲンであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに結合して環を構成してもよく、Mはアルカリ金属であり、n+mは 1 又は 2 である】

【0013】で示されるアルカリ金属含有ピリジン誘導体からなる電子障壁層を構成されてなることを特徴とする有機 E L 素子が提供される。

【0014】また、本発明によれば、基板上に、陽極、発光層、陰極をこの順で構成してなる有機 E L 素子において、発光層が、上記のアルカリ金属含有ピリジン誘導体をドーブしてなるものであることを特徴とする有機 E L 素子が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の有機 E L 素子は、基板上に、陽極、発光層、陰極がこの順で構成されてなるものである。

【0016】図 1 は、本発明の有機 E L 素子の一例を示したものであり、基板 7 上に、陽極 6、ホール輸送層 5、発光層 4、電子障壁層 2、陰極 1 を順次積層したものである。陽極 6 と陰極 1 との間に、直流電圧を選択的

5

に印加することによって、陽極 6 から注入されたホールが、ホール輸送層 5 を経て、また陰極 1 から注入された電子が電子障壁層 2 を経て、それぞれ発光層 4 に到達して電子-ホールの再結合が生じ、これに伴う発光が基板 7 の側から観察できる。

【0017】図 2 は、本発明の有機 EL 素子の他の例を示したものであり、基板 7 上に、陽極 6、ホール輸送層 5、発光層 4、陰極 1 を順次積層したものである。陽極 6 と陰極 1 との間に直流電圧を選択的に印加することによって、陽極 6 から注入されたホールが、ホール輸送層 5 を経て発光層 4 に到達し、また陰極 1 から注入された電子が発光層 4 に到達して電子-ホールの再結合が生じ、これに伴う発光が基板 7 の側から観察できる。

【0018】図 3 は、本発明の有機 EL 素子の他の例を示したものであり、基板 7 上に、陽極 6、ホール輸送層 5、発光層 4、電子輸送層 3、電子障壁層 2、陰極 1 を順次積層したものである。図 4 は、本発明の有機 EL 素子の他の例を示したものであり、基板 7 上に、陽極 6、ホール輸送層 5、発光層 4、電子輸送層 3、陰極 1 を順次積層したものである。

【0019】本発明の有機 EL 素子には、素子の安定性を高めるために、素子の一部又は全体を保護層で被覆したものであってもよい。また、発光色を調整するために、カラーフィルターを組み込んだものであってもよい。その他、蛍光塗料、光起電力装置用光電材料、映像装置用材料等を応用したものであってもよい。本発明の有機 EL 素子は、基板上に、陽極、発光層、陰極をこの順で積層してなるものであれば、いかなる素子構成であってもよい。

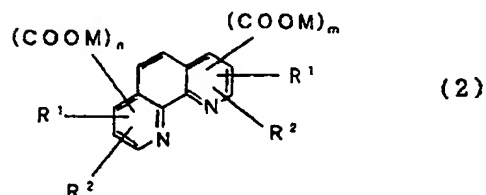
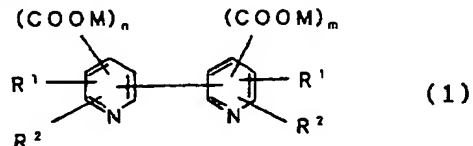
【0020】本発明におけるアルカリ金属含有ピリジン誘導体（以下、「ピリジン誘導体」と略称する）は、発

6

光層にドーピングすることができ、電子障壁層を形成することができる。このピリジン誘導体は、以下の構造式 (1) 又は (2) で示されるものである。

【0021】

【化 6】



【式 (1) 及び (2) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は水素、低級アルキル基又はハロゲンであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は互いに結合して環を構成してもよく、M はアルカリ金属であり、n + m は 1 又は 2 である】

【0022】ここで、低級アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基などが挙げられる。また、ハロゲンとしては、F、Cl、Br などが挙げられる。また、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられる。中でも代表的なものとしては、表 1 及び 2 に示すピリジン誘導体が挙げられる。

【0023】

【表 1】

No	アルカリ金属含有ピリジン誘導体
1	
2	
3	
4	
5	
6	

【0024】

【表2】

No	アルカリ金属含有ピリジン誘導体
7	
8	
9	
10	
11	

【0025】これらピリジン誘導体のうち、特にアルカリ金属がリチウム（Mがリチウム金属イオン）であるもの（No1、No3、No6、No7、No8、No9、No10）が好ましい。これは、リチウム金属はイオン半径が小さく、かつイオン化傾向の大きな金属でもあり、カルボキシル基と強いイオン結合で結合しているため、より電子の移動が起こりやすいと考えられるからである。また、電子の移動には金属【構造式（1）及び（2）のM、発光材料の中核金属、電極を構成する金属】間の整合性も重要である。したがって、本発明におけるピリジン誘導体は、イオン結合性とピリジン環中の窒素原子と多価金属による配位結合性による配向性により整合性がもたらされているものと考えられる。

【0026】例えば、p位にカルボキシル基が置換したピリジン誘導体（No1、No2、No3、No4、No6、No8、No9、No10、No11）が好ましい。特に、ピリジン環中の窒素原子相互の配位結合性（分子間距離）からは、2、2'位に窒素原子が配置されているピリジン誘導体（No1、No8、No9）がより好ましい。

【0027】イオン電導性の増大により、電極から注入された電荷（ホール、電子）の輸送性が増大し、さら

に、これらピリジン誘導体の構造に基づく溶融効果の結果からもたらされるアモルファス性の増大により、電極と発光層又は電子障壁層との薄膜化、密着化等が向上し、これにより界面での剥離現象が防止され、安定性が増大する。特に、有機EL素子の安定性を図るための一つの方法として、密着性の向上は重要である。すなわち、密着性が低下すると、剥離現象が増大し、均一な電荷注入が破壊され、過剰な電流が流れることにもなる。そのため、剥離部分において材料の分解が起こり、これにより有機EL素子の安定化を図ることができなくなるおそれがある。

【0028】ピリジン誘導体は、それぞれ単独で、又は2種以上を組合わせて用いることができる。ピリジン誘導体は、他のアルカリ金属化合物（例えば、安息香酸のリチウム塩、ヨウ化リチウム等）との混合物として用いてもよい。

【0029】発光層は、陽極上に発光材料を成膜することにより形成される。発光材料としては特に限定されず、例えば、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム、ビス（8-キノリノラート）マグネシウム、ビス〔ベンゾ（f）-8-キノリノラート〕亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス

(8-キノリノラート) インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラート) アルミニウム、8-キノリノラートリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラート) ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート) カルシウムなどの金属-オキシネイト誘導体が挙げられる。中でもアルミニウム金属を中核とした配位化合物、例えばトリス(8-キノリノラート) アルミニウム(A1q<sub>3</sub>)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート) アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラート) アルミニウムが好ましく、A1q<sub>3</sub>がさらに好ましい。これらの発光材料は、それぞれ単独で、又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0030】発光材料を成膜する方法としては、特に限定されず、蒸着法、スパッタ法や、スピンコーティング法、ディップコーティング法、インクジェット法、ラングミュアプロジェクト法等の塗布法等が挙げられる。蒸着法により成膜する場合、同時に同じ又は異なった発光材料を違った方向から蒸着さす方法、また数回に分けて蒸着さす方法等が適用される。さらには、夫々の発光材料の蒸着スピードの違いを利用して、2層構成に近い発光層を形成することも可能である。また、発光材料を適当な有機溶剤(例えば、DMSO)に溶解させてスピンコーター等により塗布することによっても製造できる。なお、このような場合、溶解性、密着性が良好である点より、発光材料をアモルファス状態にしたほうがよく、長鎖のアルキル、分岐のアルキル基を発光材料に付加することが好ましい。

【0031】発光層にピリジン誘導体をドーピングする場合は、ピリジン誘導体と発光材料を同時に蒸着さす方法又は複数回に分けて蒸着さす方法が適用される。なお、ピリジン誘導体と発光材料との間には蒸着スピードに違いがあるため、先ず発光材料を蒸着した後に、ピリジン誘導体を蒸着することが好ましい。また、ピリジン誘導体と発光材料とを適当な有機溶剤に溶解、分散させてスピンコーター等により塗布する方法も適用される。

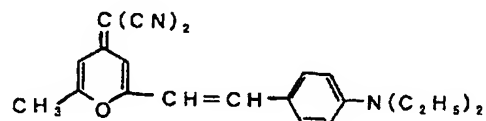
【0032】発光層中におけるピリジン誘導体の占める割合は、発光材料1当量に対して0.01~1当量程度が好ましい。1当量を上回ると、ガラス転移点が低くなり、熱的な劣化が起りやすくなり、さらには発光開始電圧の上昇傾向が認められるので好ましくない。また、0.01当量を下回ると、そのドーピング効果が認められないので好ましくない。このため、0.1当量前後、具体的には0.05~0.15当量が大体最適なドーピング量であり、より好ましい。

【0033】発光材料には、蛍光色素が混合されていてもよい。蛍光色素としては、例えば、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼンや、トランス-4,4'-ジフェニルスチルベンなどのスチルベン系色素、7-ヒドロキシ-4-メチルクマリンなどのクマリン系色素、ソルベントイエロー11、ソルベントイエロー116な

どのナフタルイミド系色素、4-ジシアノメチレン-6-(p-ジエチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ピランなどのシアニン系色素、1-エチル-2-[4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]-ピリジウム-パークロレートなどのピリジン系色素、その他ローダミン系色素、オキサジン系色素などが挙げられる。中でも、下記構造式の4-ジシアノメチレン-6-(p-ジエチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ピランが好ましい。

【0034】

【化7】



【0035】蛍光色素のドーピング量は10モル%以下が適当である。発光材料には、一般的な蛍光物質がドーピングされていてもよい。蛍光物質としては、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、ペリレン、クマリン、アクリジン、スチルベン及びその誘導体等が挙げられる。なお、蛍光物質のドーピング量は2モル%以下が適当である。

【0036】発光材料には、例えばテトラセン、ペンタセン、テトラフェニレン等の縮合多環式炭化水素化合物のような電子性輸送物質がドーピングされていてもよい。なお、電子性輸送物質のドーピング量は2モル%程度以下である。発光層の膜厚は、特に限定されないが、通常10~100nm程度である。

【0037】図3及び図4に示されるように、発光層の陽極側にはホール輸送層が形成されていてもよい。ホール輸送層を構成する材料としては、アリアルアミン化合物類、例えば、N,N'-ジ(3-メチルフェニル)、N,N'-ジフェニル、1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0038】ホール輸送層の形成方法としては、公知の方法、例えば真空蒸着法、ラングミュアプロジェクト法、スピンコート法等が適宜採用され、特に限定されるものではない。ホール輸送層の膜厚は、素子の動作電圧等によって適宜調節されるものであり、特に限定されないが、通常10~100nm程度である。

【0039】基本的に発光層は電子輸送性を有するが、電子輸送機能を有する材料によって発光層の陰極側に電子輸送層が形成されていてもよい。電子輸送層を構成する材料としては、例えばテトラセン、ペンタセン、テトラフェニレン、ナフタレン、ピレン、コロネン、クリセン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ナフタセ

ン、フェナントレン等の縮合多環式炭化水素化合物が代表的な材料として挙げられる。

【0040】電子輸送層の形成方法としては、公知の方法、例えば真空蒸着法、ラングミュアプロジェクト法、スピンコート法等が適宜採用され、特に限定されるものではない。電子性輸送層の膜厚は、素子の動作電圧等によって適宜調節されるものであり、特に限定されないが、発光層とほぼ同じ程度、通常10～100nm程度である。電子輸送層には、より駆動開始電圧が小さく

10 できることから、上記のピリジン誘導体をドーブするのが好ましい。電子輸送層中におけるピリジン誘導体のドーブ割合は、通常30モル%程度以上が効果的である。

【0041】電子障壁層は、発光層と陰極との間に設けることにより、電子注入効果を高めることができる。本発明においては電子障壁層は、上記のピリジン誘導体からなる。電子障壁層の形成方法としては、公知の方法、例えば真空蒸着法、ラングミュアプロジェクト法、スピンコート法等が適宜採用され、特に限定されるものではない。電子障壁層の膜厚は、基本的には単分子配列を構成するに必要な厚さであれば特に限定されないが、通常10～100nm程度である。

【0042】本発明における基板としては、有機EL素子を保持することができ、光透過性を有するものであれば特に限定されず、例えばガラスや、ポリイミド、PET、PEN、PES等耐熱性の高分子フィルム等を用いることができる。基板の膜厚は特に限定されず、適当な強度や重量を有するように、通常1～10mm程度である。

【0043】本発明における陽極としては、光透過性を有するものであれば特に限定されず、例えばITO、ZnO、SnO<sub>2</sub>、InO<sub>3</sub>等の透明導電材を用いることができる。陽極は、公知の方法、例えばスパッタリング法、CVD法、電子ビーム蒸着法等により形成することができる。陽極の膜厚は、素子の動作電圧等によって適宜調節されるものであり、特に限定されないが、通常10～100nm程度である。

【0044】本発明における陰極としては、例えば、通常電極として使用できる導電膜、例えば金、白金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、クロム、タングステン、鉄、モリブデン等の金属等を使用することができる。中でもアルミニウムが好ましく、リチウム金属、リチウム金属イオン化合物をドーブしたアルミニウムを主体とするものが特に好ましい。

【0045】陰極は、公知の方法、例えばスパッタ法、蒸着法、ラングミュアプロジェクト法、スピンコート法等により形成できる。陰極の膜厚は、素子の動作電圧等によって適宜調節され、特に限定されないが、通常10～100nm程度である。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的

に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0047】【合成例】アルカリ金属含有ピリジン誘導体(N<sub>o</sub>1)の合成

2, 2'-ビスチンチヨオニックアシッド1当量と水酸化リチウム2.2当量とをジオキサン中、内温50℃で加熱攪拌した。この混合液は、反応進行に伴い、全体が白色の泥状になった。この泥状物を取り出し、アルコールで洗浄し、次いでアセトンで洗浄した。これらの洗浄を連続で数回行うことにより、アルカリ金属含有ピリジン誘導体(N<sub>o</sub>1)を黄白色の粉末として得た。この粉末は、融点が270℃付近であり、炎色反応テストにより紅色の炎色を示した。なお、この合成例において、水酸化リチウムの代わりにリチウムを用いてもよい。また、他のアルカリ金属含有ピリジン誘導体もこの合成例に準じて得ることができる。

【0048】【実施例1～3及び比較例1】図2に示したように、ガラス基板(基板7)上に、ITO(陽極6)/N, N'-ジ(3-メチルフェニル)、N, N'-ジフェニル、1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(ホール輸送層5)/アルミニウムオキシシド: Alq<sub>3</sub>+表3に記載のピリジン誘導体(発光層4)/Mg-Ag(陰極1)を真空蒸着法により順次形成し、有機EL素子を製造した。発光層4は、先ずホール輸送層5上にAlq<sub>3</sub>を蒸着させた後、直ちにピリジン誘導体を蒸着させて形成された。このとき、ピリジン誘導体は、Alq<sub>3</sub>: 1モルに対して0.2モル使用された。各層の形成における真空蒸着の条件は次の通りであった。

【0049】＜蒸着条件＞

ホール輸送層 : 2～4Å/秒

発光層(注) : 2～4Å/秒

陰極 : 12～14Å/秒

(注) 1) ピリジン誘導体及びAlq<sub>3</sub>とも同一蒸着条件で行った。

2) SEM断面写真を観察することにより、Alq<sub>3</sub>層とピリジン層とは完全な2層というより、一層に近い形態を示していた。したがって、Alq<sub>3</sub>層の中にピリジンが一部組み込まれたものと推定される。

40 【0050】陽極6の膜厚は70nm、ホール輸送層5の膜厚は100nm、発光層4の膜厚は40nmであった。また、比較例1として、発光層4にピリジン誘導体を用いない以外は、上記と同様の方法で有機EL素子を製造した。このようにして、異なるピリジン誘導体(N<sub>o</sub>1、N<sub>o</sub>2、N<sub>o</sub>9)を用いた3種類の有機EL素子(実施例1～3)及びピリジン誘導体を用いない有機EL素子(比較例1)を製造した。

【0051】これら各有機EL素子の発光スペクトルの最大発光波長について、印加電圧を18(V)にして、光電子増倍管により測定した。さらに、発光開始電圧及

び印加電圧 18 (V) での発光輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) を測定した。これらの測定値を表 3 に示す。

【0052】

【表 3】

	ピリジン誘導体	最大発光波長 (nm)	発光開始電圧 (V)	発光輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )
実施例 1	化合物 No1	505	4.5	9800
実施例 2	化合物 No2	510	6.5	9600
実施例 3	化合物 No9	510	6	8800
比較例 1	—	520	8	8600

【0053】表 3 より、本発明のピリジン誘導体を発光層にドーブした有機 EL 素子 (実施例 1~3) は、青色から青緑色にかけての発光を示すことが分かった。また、発光開始電圧が、ピリジン誘導体を発光層にドーブしなかった有機 EL 素子 (比較例 1) のものより著しく低く、低電圧において発光可能であることが分かった。また、発光輝度は、比較例 1 のものより少し向上していることが分かった。

【0054】【実施例 4】 $1 \times 10^{-3}$  モルの Alq<sub>3</sub> に対して  $0.3 \times 10^{-3}$  モルのピリジン誘導体 (No1) をドーブした発光層を 60 nm に形成した以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子 (実施例 4) を製造した。

【0055】この有機 EL 素子と比較例 1 の有機 EL 素子について、印加電圧を 12 (V) にして、初期発光強度及びその半減時間について測定した。実施例 4 の素子の初期発光強度は  $5700 (\text{cd}/\text{m}^2)$  で、半減時間は 200 時間以上であったのに対して、比較例 1 の素子の初期発光強度は  $5400 (\text{cd}/\text{m}^2)$  で、半減時間は 160 時間程度であった。この結果により、実施例 4 の素子は、比較例 1 の素子に比べて初期発光強度についてさほどの有意差が認められなかったものの、半減時間が大幅に長くなり、劣化作用に対して著しい効果を有し、安定していることが分かった。

【0056】この理由としては、ピリジン誘導体を発光層にドーブすることにより、発光層 4 と陰極 1 との密着性がより強化され、密着不良による層間の間隙部発生に伴う過電流が防止されたためと考えられる。また、導電率のアップによる電流値の向上 (電子輸送性のアップ) もこの一因と考えられる。

【0057】【実施例 5~13 及び比較例 2】図 1 に示したように、ガラス基板 (基板 7) 上に、ITO (陽極 6) / N, N'-ジ (3-メチルフェニル) 、N, N'-ジフェニル、1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (ホール輸送層 5) / アルミニウムオキシ錯体: Alq<sub>3</sub> + 5% ペンタセン (発光層 4) / 60% ペンタセン + 40% 表 4 に記載のピリジン誘導体 (電子障壁層 2) / Li-Ag (陰極 1) を真空蒸着法により順次形成して、有機 EL 素子を製造した。電子障壁層 2 は、先ず Alq<sub>3</sub> を蒸着させた後、ピリジン誘導体とペンタセンを蒸着させて形成された。各層の形成における真空蒸着の条件は次の通りであった。

【0058】<蒸着条件>

ホール輸送層 : 2~4 Å/秒

発光層 : 2~4 Å/秒

電子障壁層 : 1~2 Å/秒

陰極 : 12~14 Å/秒

【0059】陽極 6 の膜厚は 50 nm、ホール輸送層 5 の膜厚は 80 nm、発光層 4 の膜厚は 40 nm、電子障壁層 2 の膜厚は 50 nm であった。また、比較例 2 として、ピリジン誘導体を用いなかった以外は、上記と同様の方法で有機 EL 素子を製造した。このようにして、異なるピリジン誘導体 (No1、No2、No3、No5、No6、No7、No9、No10 又は No11) からなる電子障壁層を構成する 9 種類の有機 EL 素子 (実施例 5~13) 及びピリジン誘導体を用いなかった有機 EL 素子 (比較例 2) について、発光開始電圧 (V) を測定した。その結果を表 4 に示す。

【0060】

【表 4】

	ピリジン誘導体	発光開始電圧 (V)
実施例 5	No1	4
実施例 6	No2	6.5
実施例 7	No3	4
実施例 8	No5	7.5
実施例 9	No6	7.5
実施例 10	No7	5
実施例 11	No9	4
実施例 12	No10	4
実施例 13	No11	6.5
比較例 2	—	8.5

【0061】上記の結果から、ピリジン誘導体からなる電子障壁層 2 を構成する有機 EL 素子 (実施例 5~13) は、比較例 2 の有機 EL 素子に比べて、発光開始電圧が低いことが分かる。さらに、アルカリ金属がリチウム金属である素子 (実施例 5、7、10、11、12) は、発光開始電圧がより低いことが分かる。これは、陰極から発光層への電子注入におけるエネルギー障壁がより低下していることが考えられる。また、オルソ位 (2 位) に窒素原子が置換したピリジン誘導体からなるアルカリ金属塩を用いた有機 EL 素子 (実施例 5、11) は、発光開始電圧が特に低いことが分かる。これは立体的な構造から、より強い配位結合作用がアルミニウム (特に、発光材料のアルミニウム) に与えていることが要因と考えられる。

【0062】

【発明の効果】アルカリ金属含有ピリジン誘導体を発光層中にドーブすることにより、また電子障壁層として、発光層と陰極との間に設けた有機 EL 素子は、有機発光層の電子注入におけるエネルギー障壁低下の効果が大きくなり、低電圧での発光が可能となる。このことは低電

圧での発光効率の向上をもたらし、さらには、発光素子の経時安定性にも効果を有する。これらの効果は、電極と発光層との密着性の向上、発光材料の電子輸送効率の向上によりもたらされたものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に基づく有機 EL 素子の概略断面図である。

【図 2】 本発明に基づく有機 EL 素子の概略断面図である。

【図 3】 本発明に基づく有機 EL 素子の概略断面図である。

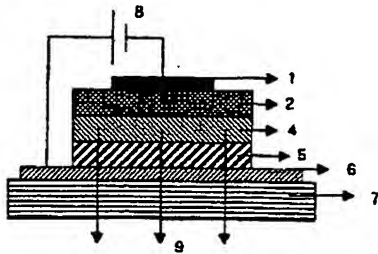
【図 4】 本発明に基づく有機 EL 素子の概略断面図である。

る。

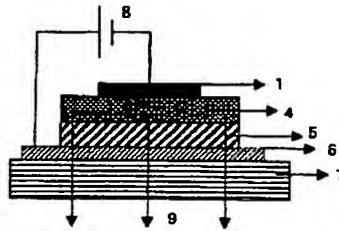
【符号の説明】

- 1 陰極
- 2 電子障壁層
- 3 電子輸送層
- 4 発光層
- 5 ホール輸送層
- 6 陽極
- 7 基板
- 8 直流電源
- 9 発光

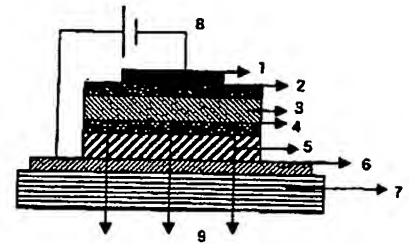
【図 1】



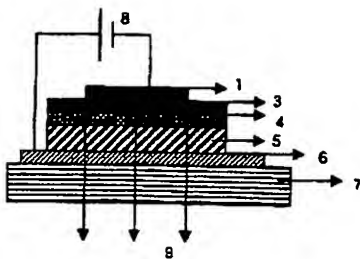
【図 2】



【図 3】



【図 4】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**